

POLYESTER MOLDING MATERIAL AND MOLDING

Patent Number: JP1201326
Publication date: 1989-08-14
Inventor(s): HIROSE MASAHIKO; others: 01
Applicant(s): TEIJIN LTD
Requested Patent: ☐ JP1201326
Application Number: JP19880022835 19880204
Priority Number(s):
IPC Classification: C08G63/18
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To obtain the title molding material improved in gas barrier property and heat resistance and made suitable as a packaging material for foods, cosmetics, medicines, etc., by constituting it from a specified acid component and a specified diol component.

CONSTITUTION:The title molding material is an aromatic polyester comprising isophthalic acid as an acid component and resorcinol as a diol component (having an intrinsic viscosity of, desirably, ≥ 0.3 , especially, 0.4-1.5 when measured in a phenol/tetrachloroethane mixed solvent of a weight ratio 60/40 at 35 deg.C) or a copolymer polyester containing at least 60mol.%, desirably, at least 75mol.% said repeating units.

Although this aromatic polyester can serve by itself as a packaging material for films and sheets, the gas barrier property can be improved further in the case of hollow moldings such as bottles when a composition formed by mixing 100pts.wt. this aromatic polyester with 1-100pts. polyethylene terephthalate is used.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報(A) 平1-201326

⑤ Int. Cl.⁴

C 08 G 63/18

識別記号

NNP
NND

庁内整理番号

A-6904-4J
B-6904-4J

④ 公開 平成1年(1989)8月14日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全7頁)

⑥ 発明の名称 ポリエステル成形材料及び成形品

⑪ 特 願 昭63-22835

⑫ 出 願 昭63(1988)2月4日

⑬ 発 明 者 廣 瀬 雅 彦 愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会社松山工場内
 ⑭ 発 明 者 倉 辻 孝 俊 愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会社松山工場内
 ⑮ 出 願 人 帝 人 株 式 会 社 大阪府大阪市東区南本町1丁目11番地
 ⑯ 代 理 人 弁 理 士 前 田 純 博

明 細 書

1. 発明の名称

ポリエステル成形材料及び成形品

2. 特許請求の範囲

1. イソフタル酸を主たる酸成分とし、レゾルシンを主たるジオール成分とする芳香族ポリエステルよりなる成形材料。

2. 請求項1記載の芳香族ポリエステル1～100重量部とポリエチレンテレフタレート系ポリエステル100重量部とよりなる樹脂組成物の成形材料。

3. 請求項1記載の芳香族ポリエステル又は請求2記載の樹脂組成物の成形材料を成形して得られる前記芳香族ポリエステルを含む成形品。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はガスバリアー性及び耐熱性に優れたポリエステル成形材料に係わる。本発明のポリエステル成形材料はフィルムや容器等の食品・化粧品

・医薬品等の包装材料に適用するものであって、単一層のフィルムや容器として使用できるほかに、ポリエチレンテレフタレート等の他の素材とブレンドしてフィルムや容器の成形品としても使用できるものである。

従来技術とその問題点

フィルムや容器等に供される包装用材料として、ポリエチレンテレフタレートが広く用いられている。食料、飲料等の包装では、内容物の味や香を保持する必要性からガスバリアー性が要求される。またレトルト食品等の普及に伴い、当然滅菌・消毒に耐える耐熱性・耐薬品性も要求される品質である。ところが、汎用素材であるポリエチレンテレフタレートは、ポリエチレンの如きオレフィン系樹脂に較べると、ガスバリアー性が高いと云えるものの、従来から使用されているガラス容器やアルミニウム箔等と比較すれば、ガスバリアー性は劣ると云える。従って、ポリエチレンテレフタレートのガスバリアー性は充分であるとは云えない。

そこで、ポリエチレンテレフタレートのガスバ
リヤー性を改良する手段が検討されてきている。
例えば、ガスバリヤー性の優れた素材を塗布・積
層する手段が挙げられる。ポリ塩化ビニリデン、
ポリエチレン-酢酸ビニル酸化物(ビニルアルコ
ール)はポリエチレンテレフタレートよりもガス
バリヤー性に富んでいることから、これらのポリ
マーを積層するものである(特開昭54-117565号
公報、同56-64839号公報参照)。或は、例えばガ
スバリヤー性の優れたナイロン樹脂をポリエチレ
ンテレフタレートによりサンドウィッチ状に3層
又は5層した二軸配向ボトルも知られている。

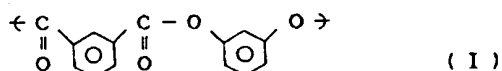
フィルムや容器は、熱成形や延伸配向を経ると
ガスバリヤー性が改良される。従って、ガスバ
リヤー性に優れた材料は、単独で使える場合に
は熱成形や延伸(配向ブロー)等の成形加工手段
ができるような、成形可能性(フィルム成形能)
を備えたものでなければならない。また単独で使
用しない場合には、積層又はポリマーブレンドと
して適用されるものであるから、基材となるポリ

としても高いガスバリヤー性を呈することから、
樹脂組成物からなる包装用成形品としても実用化
できるものである。例えばこのポリエステル組成
物は単一層のフィルムやボトルの外に他の適当な
基材(ポリエチレンテレフタレート基層)と積層
して使用できるものである。

本発明では、耐熱性とガスバリヤー性を有する
芳香族ポリエステルをホモポリマー、共重合体又
はポリマーブレンドの形態で包装用成形品に加工
することによって、耐熱性ガスバリヤー性の優れ
た成形品を得ることを技術上の解決課題とし、こ
れを解決したものである。

具体的な解決手段

次の化学構造(I)式を繰返し単位に含む芳香
族ポリエステルが耐熱性とガスバリヤー性に優れ
ていることが判った。



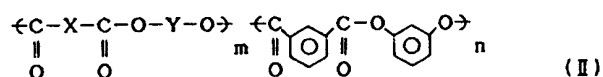
エチレンテレフタレートと同時に成形でき、かつ
延伸可能であることが要求される。しかるに、現
在まで、フィルム成形能に優れたポリエチレン
テレフタレートのガスバリヤー性を改良できる程
度の優れたバリヤー効果をもつ成形素材は極めて
僅である。そして、レトルト食品包装や果汁充填
に供し得るフィルムやボトル(容器)としての耐
熱性を備える成形素材となると、実用的なものが
未だ知られていない状況である。

本発明の解決課題

本発明は耐熱性とガスバリヤー性を備えた新
しい成形材料に適する芳香族ポリエステル成形材
料を提供することを目的とする。

本発明の成形材料は単一成分として、包装用成
形品であるフィルムや容器に成形できるものでは
ある。また、本発明の成形材料はポリエチレンテ
レフタレートと積層して、フィルムや容器として使
用できるものでもある。更に、本発明の成形材料
は、ポリエチレンテレフタレート等の公知の包装
材料に適量配合してポリマーブレンド(組成物)

本発明の成形材料は芳香族ポリエステルであって、
イソフタル酸を主たる酸成分とし、レゾルシンを
主たるジオール成分とするものである。本発明で
は上記(I)式のエステル成分を60モル%以上、
好ましくは75モル%以上含むものである。従って、
本発明の成形材料は、下記(II)式



からなる共重合ポリエステルも含まれる。ここに
X及びYは2価の有機基であり、m又はnは1'
以上の整数である。共重合成分となるエステル単位は
芳香族の場合には40モル%以下、脂環族や脂肪族
のはあいには20モル%以下が好ましい。

このような共重合成分としてはイソフタル酸及
びレゾルシン以外のジカルボン酸ジオール及びオ
キシ酸があるが具体的に共重合可能なものとして、
芳香族ジカルボン酸、例えばテレフタル酸、ナフ
タレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、

ジフェノキシエタンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルケトンジカルボン酸、ナトリウムスルホイソフタル酸、ジブロモテレフタル酸等；脂環族ジカルボン酸、例えば、デカリンジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸等；脂肪族ジカルボン酸、例えば、マロン酸、コハク酸、アジピン酸等；脂肪族ジオール、例えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール等；芳香族ジオール、例えば、ヒドロキノン、カテコール、ナフトレンジオール、ビスフェノールA〔2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〕、ビスフェノールS、テトラブプロモビスフェノールA、ビスヒドロキシエトキシビスフェノールA等；脂環族ジオール、例えば、シクロヘキサンジオール等；脂肪族オキシカルボン酸、例えば、グリコール酸、ヒドロアクリル酸、3-オキシプロピオン酸等；脂環族オキシカルボン酸、例

えば、アシアチン酸、キノバ酸等；芳香族オキシカルボン酸、例えば、サリチル酸、m-オキシ安息香酸、p-オキシ安息香酸、マンデル酸、アトロラクチン酸等を挙げるができる。

更にポリエステルが実質的に線状である範囲内で3価以上の多環能化合物、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、トリカルバリル酸、没食子酸等を共重合してもよく、又、単官能化合物、例えば、o-ベンゾイル安息香酸、ナフトエ酸等を添加してもよい。

本発明の芳香族ポリエステルは、従来からポリエステルの製造法に関して蓄積された技術により製造することができる。例えば、イソフタル酸ジフェニルとレゾルシンを用いて重縮合(脱フェノール)せしめることによって製造できる。また、イソフタル酸とレゾルシンジアセテートをもちいて重縮合(脱酢酸)せしめることによって製造できる。更にイソフタル酸ジクロライドとレゾルシンとの界面重合法も勿論適用できる。これらの

反応の際、重縮合触媒、熱安定剤等を使用することが好ましい。これらの触媒、安定剤等はポリエステルの触媒、安定剤として知られているものを用いることができる。亦、必要に応じて他の添加剤、例えば、着色剤、蛍光増白剤、抗酸化剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、難燃剤等を使用してもよい。

本発明の芳香族ポリエステルは、固有粘度(フェノール/テトラクロロエタン<重量比60/40>の混合溶媒を用い35℃で測定)が0.3以上であることが好ましい。特に0.4~1.5の範囲であることが好ましい。

次に本発明の実施態様を説明する。

本発明の芳香族ポリエステルは、非結晶ポリマーであって、単独でフィルム¹の如きシート状の包装材料となり得る。また、他の非結晶性又は結晶性の自己保持性のあるポリマー(例えばポリエチレンテレフタレート)とポリマーブレンドや積層フィルムとして使用し、所望の成形品に成形できる。例えば、本発明の芳香族ポリエステルは、ポ

リエチレンテレフタレートからなる容器、例えばボトルの如き中空成形体に適用できる。このような中空成形体では、公知の素材である実質的にポリエチレンテレフタレートからなるポリエステル(A)と、本発明の芳香族エステル単位がその繰返し単位の少くとも60モル%を占めるポリエステル(B)とを、前者100重量部に対し後者が1~100重量部の範囲となるように配合してなるポリエステル樹脂組成物を用いると一層ガスバリア性が改良されて好ましい。

ここにポリエステル(A)は、実質的にポリエチレンテレフタレートであり、10モル%以下の少量の他(エチレンテレフタレート以外)のエステル単位を含んでもよい。10モル%以内の少量の共重合成分としてはテレフタル酸以外のジカルボン酸及びエチレングリコール以外のジオール、オキシ酸等である。具体例としては芳香族ジカルボン酸、例えばイソフタル酸、ナフトレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニノキシエタンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボ

ン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルケトンジカルボン酸、ナトリウムスルホイソフタル酸、ジブロモテレフタル酸等；脂環族ジカルボン酸、例えば、デカリンジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸等；脂肪族ジカルボン酸、例えば、マロン酸、コハク酸、アジピン酸等；脂肪族ジオール、例えば、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール等；芳香族ジオール、例えば、ヒドロキノン、カテコール、ナフトレンジオール、ビスフェノールA〔2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〕、ビスフェノールS、テトラブロモビスフェノールA、ビスヒドロキシエトキシビスフェノールA等；脂環族ジオール、例えば、シクロヘキサンジオール等；脂肪族オキシカルボン酸、例えば、グリコール酸、ヒドロアクリル酸、γ-オキシプロピオン酸等；脂環族オキシカルボン酸、例えば、アシアナン酸、キノバ酸等；芳香族オキシカルボン酸、例えば、サリチル酸、m-

ポリエステル(B)を配合量が1重量部未満では、ガスバリアー性の改良効果が現われず、また100重量部を超えるとポリエステル(A)のもつ成形体や機械的強度が損われて好ましくない。

本発明のポリエステル樹脂組成物は押出機により熔融混練して混合ペレットを得、プリフォーム成形に供することが望ましいが、ポリエステル(A)の粒子とポリエステル(B)の粒子をドライブレンドし、直接プリフォーム成形に供することもできる。

本発明の成形品は、芳香族ポリエステルのみからなるシート、フィルム、厚壁の容器、トレイ等を例示できる。本発明の芳香族ポリエステルは非結晶性の熱可塑性樹脂であって、110～120℃程度以上で熱可塑性を帯びる。

また本発明の成形品は、ポリエステル(A)と芳香族ポリエステルのブレンドとしての成形材料から得られた成形品をも含んでいる。組成物の場合には芳香族ポリエステルの配合率によって、成形条件が僅か変化するものの、ポリエチレンテレ

オキシ安息香酸、p-オキシ安息香酸、マンデル酸、アトロラクチン酸等を挙げることができる。これらのうち、ポリエチレンテレフタレートホモポリマーが好ましい。ポリエチレンテレフタレートは、非品質の予備成形体(プリフォーム)の成形性、吹込成形の際の延伸性、および得られる中空成形体の機械的特性等を考慮すると、固有粘度〔 η 〕、オルトクロロフェノール、35℃)が0.5～1.2、更には0.6～1.0の範囲にあることが好ましい。勿論、これらの中空成形体容器以外に、シート状の包装材料、シート状物を深絞り加工して得られるカップやトレイ等の食品容器等の成形品においても、ポリエステル(A)の固有粘度は上記の範囲にあることが好ましい。

本発明で、ポリエチレンテレフタレート系ポリエステル(A)と前記(I)式又は(II)式で示されるホモポリマー又は共重合ポリマーからなるポリエステル(B)とを混用する場合には、前者100重量部に対し、後者を1～100重量部配合する必要がある。

フタレート系ポリエステルと極めて相溶性がよいことから、やや高目の成形温度で成形できる。このような成形品としては、中空成形体、(単層、多層)、シート状物の深絞り熱成形したトレイ、カップ等が例示できる。

〔発明の効果〕

本発明の芳香族ポリエステルは、優れたガスバリアー性、耐熱性を備えている。例えば炭酸ガス透過係数はポリエチレンテレフタレートの場合の約1/10以下であり、極めて優れていることが判る。またガラス転移点は100℃であるから、包装材料としての耐熱性がありレトルト食品包の包装用途に適用できる。本発明の芳香族ポリエステルは単独又は他の樹脂との積層体、ブレンド(組成物)として使用でき、シート、フィルム、トレイ、カップ、ボトル等との成形品となし得る。勿論他のガスバリアー性を有する成形材料との併用・混用も可能となる。

〔実施例〕

以下実施例により、本発明の詳細を説明する。

ここに、実施例中「部」は、重量部を意味する。
実施例中で用いた特性の測定法を以下に示す。

○ 固有粘度[η]

芳香族ポリエステルはフェノール/テトラクロロエタン(80/40重量比)混合溶媒を用い、35℃で測定した溶液粘度から算出した。

またポリエチレンテレフタレート(ポリエステルA)はオークロロフェノールを溶媒として用い、35℃で測定したものである。

○ Tg(ガラス転位温度)

ポリマーを280℃まで昇温し、氷水中にて急冷したものをサンプルとし、DuPont社の示差走査熱量計(DSC1090B)により20℃/minの昇温速度で測定した値。

○ 炭酸ガス透過係数: Pco₂

ポリマーを溶融押出して250μmの未延伸フィルムを作成し、これをロング延伸機で120~140℃に加熱し、二軸方向に同時に、3.5×3.5倍に延伸した。得られた二軸延伸フィルムを用いて、理化精機工業製、気体透過測定装置K-315-

N-03で30℃にて炭酸ガス(CO₂ガス)の透過係数を測定した。

○ ボトル耐落下衝撃強度

ボトル内に水1000g及びクエン酸14gを充填したのちポリエチレン製袋内に秤量してある重炭酸ソーダ14gをボトル内のクエン酸水溶液と直接混合しない状態でボトル口部に挿入し、直ちに、アルミニウム製キャップで打栓した。打栓後ボトル内に挿入した重炭酸ソーダとクエン酸水溶液とが十分混り合う様ボトルを振り混ぜる事により、CO₂を発生せしめて、CO₂を加圧溶解せしめた水溶液がボトル内に充填された状態とした。該CO₂充填ボトルを5℃に保ち24時間後にボトル底部を下向きとして1.5メートルの高さよりコンクリートの高さよりコンクリート床面に落下させた際のボトル破裂割合を調べた。

○ ボトルの炭酸ガスバリアー性

ボトルの耐落下衝撃強度測定法の場合と同様にCO₂ 4.0倍VolumeをH₂O中に加圧溶解せしめたCO₂充填ボトルを所定温度・所定湿度

の雰囲気中で所定時間保持した後20℃の雰囲気中に充填ボトルを移し、内容液温度が20℃である状態でボトル内CO₂圧力を測定して残存するCO₂・Volumeを測定した。

但し、CO₂ Volume = V_{CO_2} / V_{H_2O}

$$\left[\begin{array}{l} V_{H_2O} \text{ ボトル内 } H_2O \text{ 液容積} \\ V_{CO_2} \text{ ボトル内 } H_2O \text{ 液相中に溶解する} \\ \quad CO_2 \text{ の } 0^\circ C \text{ } 1 \text{ atm 下でのガス体} \\ \quad \text{換算容積} \end{array} \right]$$

実施例1

イソフタル酸ジフェニル159部、レゾルシン55部を数回N₂置換したフラスコに入れ、N₂気流下260℃に昇温する。1時間経過した時点で260℃で徐々に昇温し、約30分保持する。その後、弱真空(~30mmHg)下で1時間反応させた後、更に高真空(~1mmHg)下で1.5時間反応させた。得られたポリマーの[η]は0.50であり、色は茶褐色であった。

炭酸ガス透過係数は $0.9 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$

・cmHgであり、またガラス転位温度は110℃であった。

尚、[η]0.61のポリエチレンテレフタレートの炭酸ガス透過係数は $18 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ ・cmHgであり、又、ガラス転位温度は85℃であった。

それ故、本ポリマーはポリエチレンテレフタレートよりもガスバリアー性に優れていることが判った。

実施例2~6および比較例1~2

160℃で5時間熱風乾燥したポリエチレンテレフタレート(以下PETと略記する)([η]=0.75、Tg=69℃)と、レゾルシンとイソフタル酸を縮合して得た[η]が0.70の芳香族ポリエステル(B)表1に示す割合で溶融混合し、成形温度270~280℃、金型温度10℃にて射出成形し、円筒状胴部の外径が25~26mm、肉厚3.5mm、全長が155mmの一端が有底化された形状のブリフォームを得た。

該プリフォームを2軸延伸吹込成形機（シンシナティミラクロン社製RHB-1型機）にてプリフォーム加熱温度110～140℃にて吹込成形して胴部外径82mm、全高280mm、胴部肉厚320～380μm、内容積1040～1050mlのボトルを得た。

得られたポリエステルボトルの耐落下衝撃強度及び炭酸ガスバリア性を評価した。結果を表1に示す。

実施例2～6に示される本発明のボトルは優れたCO₂バリア性を有すると共に実用上支障のない強度を有していることが判った。

表 1

	組成 (重量部)	落下衝撃強度 耐裂率 (%)	CO ₂ ガスバリア性 残存CO ₂ 量 (CO ₂ Volume)	
			15℃×30%RH×120日	35℃×80%RH×35日
実施例2	5	10	3.52	3.32
3	10	"	3.57	3.39
4	30	"	3.70	3.50
5	50	"	3.74	3.55
6	100	10	3.75	3.57
比較例1	0	0	3.43	3.16
2	200	50	3.82	3.60

実施例7および比較例3

レゾルシンとイソフタル酸を縮合して得たポリエステル(B)のかわりにレゾルシンとイソフタル酸、テレフタル酸を縮合して得たポリエステル共重合体を用いる以外は実施例4と同様に行った。結果を表2に示した。

表 2

組成比 (重量部) : ポリエステル(A) [PET] : ポリエステル(B) = 30 : 100

	ポリエステル(B) TA共重合量* (mol %)	落下衝撃 強度耐裂 率 (%)	CO ₂ ガスバリア性 残存CO ₂ 量 (CO ₂ Volume)	
			15℃×30%RH×120日	35℃×80%RH×35日
実施例7	40	10	3.60	3.40
比較例3	60	30	3.50	3.30

* TA共重合量: ポリエステル(B) 中のテレフタル酸成分とイソフタル酸成分の和に対するモル比で示す。

芳香族ポリエステルが落下衝撃強度に対しても寄与していることが判った。

特許出願人 帝人株式会社
代理人 弁理士 前田純博

手続補正書

昭和63年 5月 // 日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

特願昭 63 - 22835 号

2. 発明の名称

ポリエステル成形材料及び成形品

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪市東区南本町1丁目11番地
(300) 帝人株式会社

4. 代理人

東京都千代田区内幸町2丁目1番1号

(飯野ビル)

帝人株式会社 社内
(7726) 弁理士 前田純博
連絡先 (506) 4481

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容



(1) 明細書、第17頁、最下行、

「 $0.9 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ 」

とあるのを

「 $0.9 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ 」

と訂正する。

(2) 同、第20頁、第1表を次の通り訂正する

(PET [ポリエステル(A)]の欄の組成「10」

(重量部)とあるのを「100」(重量部)に訂

正するもの)。

以下余白

表 1

	組 成 (重量部)		落下衝撃 強度破裂 率 (%)	CO ₂ ガスバリアー性 残存CO ₂ 量 (CO ₂ Volume)	
	ポリエステル(B)	PET [ポリエステル(A)]		残存CO ₂ 量 (CO ₂ Volume)	
				15℃×30%RH ×120 日	35℃×80%RH ×35日
実施例 2	5	100	0	3.52	3.32
3	10	"	"	3.57	3.39
4	30	"	"	3.70	3.50
5	50	"	"	3.74	3.55
6	100	"	10	3.75	3.57
比較例 1	0	"	0	3.43	3.16
2	200	"	50	3.82	3.60

以 上